

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04062463 A**

(43) Date of publication of application: **27.02.92**

(51) Int. Cl.

**G01N 27/406**  
**G01N 27/416**

(21) Application number: **02173027**

(71) Applicant: **TOKYO YOGYO CO LTD**

(22) Date of filing: **30.06.90**

(72) Inventor: **YAJIMA TAMOTSU**  
**KOIDE KUNIHIRO**

**(54) SENSOR PROBE HAVING SOLID REFERENCE MATERIAL**

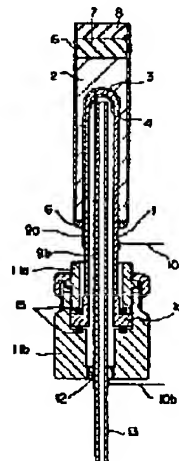
The concn. of the hydrogen or steam is continuously and stably measured in this way.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

PURPOSE: To measure the concn. of hydrogen or steam stably over a long period of time by using a material essentially consisting of aluminum phosphate as a solid reference material.

CONSTITUTION: A gas to be measured is supplied via an introducing pipe 13 into a sensor element 1 formed of a solid electrolyte and a closed end part disposed with the reference electrode 3 and measuring electrode 4 of the element 1 is heated to a prescribed temp. for measuring electromotive force. Then, proton moves between the inside surface of the solid electrolyte in contact with the gas to be measured and the outside surface of the solid electrolyte in contact with the solid reference material 2 essentially consisting of aluminum phosphate. Galvanic electromotive force is generated between the electrode 4 and the electrode 3 in this way. The concn. of the hydrogen or steam of the gas to be measured is detected by detecting this electromotive force. The reference material 2 maintains the partial pressure of the steam on the electrode 3 side approximately constant in this case. The gas to be measured is continuously supplied into the element 1.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-62463

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月27日

G 01 N 27/406  
27/416

6923-2 J  
6923-2 J

G 01 N 27/58  
27/46

3 7 1 Z  
H

審査請求 有 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 固体基準物質を備えたセンサプローブ

⑯ 特 願 平2-173027

⑰ 出 願 平2(1990)6月30日

⑱ 発 明 者 矢 嶋 保 岐阜県可児郡御嵩町御嵩2192-345

⑲ 発 明 者 小 出 邦 博 愛知県名古屋市中村区栄生町27-13

⑳ 出 願 人 東京窯業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 鉄岡ビルディング

㉑ 代 理 人 弁理士 藤 巻 正 憲

明 細 書

1. 発明の名称

固体基準物質を備えたセンサプローブ

2. 特許請求の範囲

(1) ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質部材と、この固体電解質部材を挟んで形成された1対の多孔質電極と、一方の前記多孔質電極に接触して設けられガルバニ電池式センサの基準となる固体基準物質とを有し、前記固体基準物質は硝酸アルミニウムを主成分とすることを特徴とする固体基準物質を備えたセンサプローブ。

(2) ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質により形成された一端閉塞型のセンサ素子と、このセンサ素子の閉塞端側の内面及び外面の所定領域に形成された1対の多孔質電極と、前記センサ素子の閉塞端側部分に相互に間隙をおいて外嵌されその一方の端部にて前記センサ素子に固定されたスリーブと、このスリーブと前記センサ素子との間に充填されてガルバニ電池式センサの基準となる固体基準物質とを有し、前記固体基準物質

は硝酸アルミニウムを主成分とすることを特徴とする固体基準物質を備えたセンサプローブ。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ボイラ、燃焼炉及び自動車等から排出される水素又は水蒸気の濃度を測定するために使用される固体基準物質を備えたセンサプローブに関し、特にガルバニ電池式センサの基準として固体基準物質を使用したセンサプローブに関する。

[従来の技術]

高温排ガス中の水素又は水蒸気の濃度を測定することは、ボイラ、燃焼炉及び自動車エンジン等の燃焼効率を正確に求めるために不可欠である。このため、高温排ガス中において安定に作動し、信頼性が高い水素及び水蒸気濃度測定装置の開発が要望されている。

そこで、従来、酸化ストロンチウム及び酸化セリウム( $\text{SrCeO}_3$ )等のペロブスカイト型酸化物からなるプロトン導電性を有する固体電解質をセンサ素子とし、このセンサ素子の両面に夫々

測定極及び基準極を設けた水素又は水蒸気センサが提案されている(特開昭58-50458, 60-263853, 61-2084, 61-3054, 61-14568号公報)。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述の従来技術は、基準物質として所定濃度の水素又は水蒸気を含有するガスを使用するので、以下に示す問題点がある。

① プロトンと共に電子ホールがセンサ素子中を移動するため、測定極側から基準極側、又は基準極側から測定極側へ水素が電気化学的に移動する。このために、基準極側の水蒸気分圧が変化してしまい、長時間に亘る測定において、センサの動作が不安定になる。

② 基準極側の水蒸気分圧が変化するために、測定極側の水蒸気濃度(水蒸気分圧)又は水素濃度(水素分圧)を正確に求めることができない。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、基準極側の水蒸気分圧の変化が抑制でき、水素又は水蒸気濃度の測定を長時間に亘って安定して行なうことができる固体基準物質を備えたセ

ンサプローブを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明に係る固体基準物質を備えたセンサプローブは、ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質部材と、この固体電解質部材を挟んで形成された1対の多孔質電極と、一方の前記多孔質電極に接触して設けられガルバニ電池式センサの基準となる固体基準物質とを有し、前記固体基準物質は磷酸アルミニウムを主成分とすることを特徴とする。

〔作用〕

本願発明者等は長時間に亘って安定して動作する水素及び水蒸気センサ装置を開発すべく、種々実験研究を繰り返した。その結果、基準物質として磷酸アルミニウムを主成分とする固体物質を使用することにより、長時間に亘って安定して水素及び水蒸気濃度測定を行なうことができることを見出した。

つまり、磷酸アルミニウムには、通常センサが使用される温度(400乃至800℃)において、水

蒸気を吸収又は放出するという作用がある。従って、固体基準物質として磷酸アルミニウムを主成分とする物質を使用することにより、水素又は水蒸気濃度の測定により移動した水素に相当する分の水蒸気を固体基準物質が吸収又は放出して、基準極側の水蒸気分圧が略一定に維持される。これにより、長時間に亘って安定して水素又は水蒸気濃度を測定することができる。

〔実施例〕

次に、本発明の実施例について添付の図面を参照して説明する。

第1図は本発明の実施例に係る固体基準物質を備えたセンサプローブを示す断面図である。センサ素子1は一端が閉塞された管状をなし、開放端部の外周面が外方に突出してこの部分に図1aが設けられている。そして、このセンサ素子1の閉塞端側部分の外面及び内面には多孔質材料を被着することにより夫々基準極3及び測定極4が形成されている。

このセンサ素子1の閉塞端側の略半分には筒状

のスリーブ5が外嵌されていて、センサ素子1の閉塞端部がスリーブ5の内側の略中央に配置されている。このスリーブ5のセンサ素子1側の端部はセラミック接着剤8によりセンサ素子1の外周面略中央の位置に固定されており、他方の端部はセラミック接着剤等からなるセラミックシール材8により封止されている。このスリーブ5内にはそのセンサ素子1側の端部からセラミックシール材8の近傍まで固体基準物質2が充填され、更にこの固体基準物質2上にアルミナ( $Al_2O_3$ )粉末7が充填され、これらの固体基準物質2及びアルミナ粉末7がセラミックシール材8によりスリーブ5内に封入されるようになっている。

センサ素子1の外周面には基準極3からセンサ素子1の長手方向の略中央までその長手方向に沿って帯状のプリントリード配線9aが形成されている。また、このプリントリード配線9aのセンサ素子1中央部側の端部にはリード10aが接続されており、これにより、基準極3はこのプリントリード配線9a及びリード10aを介して外部

測定装置(図示せず)に導出されている。

センサ素子 1 の開放端側部分の外周面には、基本的に筒状をなす金属性ホルダ 11a, 11b が外嵌されていて、このホルダ 11a, 11b は鈔 1a を挟み込んだ状態で相互に固定することにより、いずれも鈔 1a に固定されている。このホルダ 11a, 11b と鈔 1a との間には夫々耐熱性ゴムからなる O リング 15 により両者間が夫々気密的にシールされている。

また、センサ素子 1 内にはホルダ 11b の下端開口部 12 を介して導入管 13 が挿入され、この導入管 13 はその先端部をセンサ素子 1 の閉塞端内面から若干離隔させてセンサ素子 1 の内側に同心的に配置されている。この導入管 13 は被測定ガスをセンサ素子 1 内に導入するものであり、ホルダ 11b の開口部 12 にて導入管 13 とホルダ 11b 内面との間をガスの通流を可能にして固定されている。この導入管 13 にはその長手方向に沿ってプリントリード配線 9b が形成されており、この配線 9b の導入管先端部側の端部は測定極 4

に接続されている。また、配管 9b の導入管基端部側の端部にはリード 10b が接続されており、これにより、測定極 4 はこのプリントリード配線 9b 及びリード 10b を介して外部の前記測定装置に電気的に導出されている。

センサ素子 1 は  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-y}$ ,  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ ,  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-y}$  (但し、Y は 0 乃至 0.5 の範囲の数値) 等のペロブスカイト型複合酸化物からなるプロトン導電性固体電解質で成形されている。

また、基準極 3 及び測定極 4 は Pt, Ni 又は酸化物導電体等の多孔質材料を焼き付けることにより形成されている。

更に、固体基準物質 2 としては、磷酸アルミニウムを主成分とする物質を充填している。

次に、本実施例に係るセンサプローブの動作について説明する。

固体電解質で形成されたセンサ素子 1 内に、導入管 13 を介して被測定ガスを供給すると共に、センサ素子 1 の基準極 3 及び測定極 4 が配置され

た閉塞端部を所定の起電力測定温度に加熱する。そうすると、水素又は水蒸気を含有する被測定ガスと接触する固体電解質の内面と、固体基準物質 2 と接触する固体電解質の外表面との間を、被測定ガス中の水素又は水蒸気濃度と、固体基準物質 2 の基準濃度との間の相違に起因して、プロトンが移動する。このプロトンの移動により、測定極 4 と基準極 3 との間には、ガルバニ起電力が発生する。この起電力をリード 10a, 10b を介して検出することにより、被測定ガスの水素又は水蒸気濃度を検出することができる。この場合に、固体基準物質 2 は、測定により移動した水素に相当する分の水蒸気を吸収又は放出して、基準極 3 側の水蒸気分圧を略一定に維持する。被測定ガスは開口部 12 を介してセンサ素子 1 の外部に排出され、被測定ガスが導入管 13 を介してセンサ素子 1 の内部に連続的に供給される。これにより、連続的に、且つ安定して被測定ガスの水素又は水蒸気濃度を測定することができる。

本発明に係るセンサプローブは、上記実施例の

ように、固体電解質部材を一端閉塞型に構成したものに限らず、種々の構造のものに適用できることは勿論である。少なくとも、基準極となる多孔質電極に固体基準物質を接触させて設ければよい。

次に、本実施例に係るセンサプローブを使用して実際にアルゴン中の水素の濃度を測定した結果について説明する。

#### 水素濃度の測定

第 1 図に示す構成のセンサプローブを使用した。このセンサプローブのセンサ素子 1 は  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-y}$ ,  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-y}$  又は  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-y}$  等の組成を有するペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質で成形されている。

このセンサ素子 1 の内面及び外面に Pt, Ni 又は酸化物導電体等からなる多孔質電極(基準極 3 及び測定極 4)を焼き付けた後、このセンサ素子 1 の外側にセラミック( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )又は金属性のスリーブ 5 をセラミック接着剤 6 により固定した。そして、スリーブ 5 の内側に、磷酸アルミ

ニウムを主成分とする固体基準物質2を充填し、この固体基準物質2の上部にアルミナ粉末7を充填した後、スリーブ5の上端部をセラミックシール材8で封止した。

更に、センサ素子1の外側の基準極3とセンサ素子1の内側の測定極4とをシールするために、センサ素子1の脰1aの部分に2本の耐熱性ゴムOリング15を介して金属性ホルダ11a、11bで挟み込んでシールした。

このように構成された装置を使用して、アルゴンガス中の水素濃度を測定した。第2図は横軸に水素分圧をとり、縦軸に起電力をとって、センサプロープの起電力特性を示すグラフ図である。この第2図から明らかなように、本実施例に係るセンサプロープは水素分圧の変化に対して優れた起電力特性を示した。

第3図は横軸に時間を取り、縦軸に起電力をとって、センサプロープの起電力の時間変化に対する特性を示すグラフ図である。この第3図から明らかなように、本実施例のセンサプロープは、

1500時間以上の連続測定においても殆どドリフトすることなく、安定した水素濃度の測定を行なうことができる。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、水素及び水蒸気センサプロープの基準物質として焼酸アルミニウムを主成分とする固体基準物質を使用しているから、この固体基準物質が水蒸気の吸収又は放出を行なうため、固体電解質中の電子ホールとプロトンとの混合導電性による水素の電気化学的移動に起因する基準極側の水蒸気分圧の変化及びセンサ電位のドリフトを著しく低減することができる。従って、本発明に係るセンサプロープは、長時間に亘って水素濃度又は水蒸気濃度の測定を安定して行なうことができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

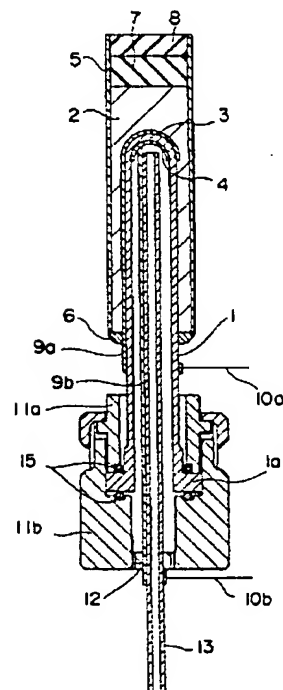
第1図は本発明の実施例に係る固体基準物質を備えたセンサプロープを示す断面図、第2図は同じくその起電力特性を示すグラフ図、第3図は同じくその起電力特性の時間変化を示すグラフ図である。

ある。

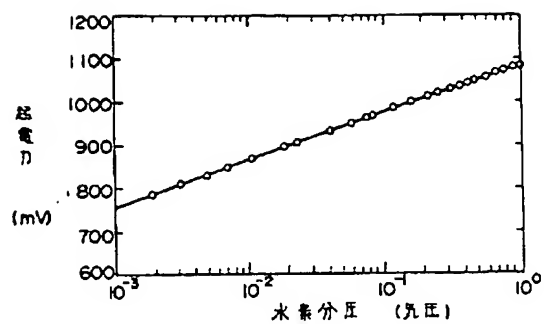
1; センサ素子、1a; 脰、2; 固体基準物質、3; 基準極、4; 測定極、5; スリーブ、6; 接着剤、7; アルミナ粉末、8; セラミックシール材、8a、8b; プリントリード配線、10a、10b; リード、11a、11b; ホルダ、12; 開口部、13; 導入管、15; Oリング

出願人 東京窯業株式会社

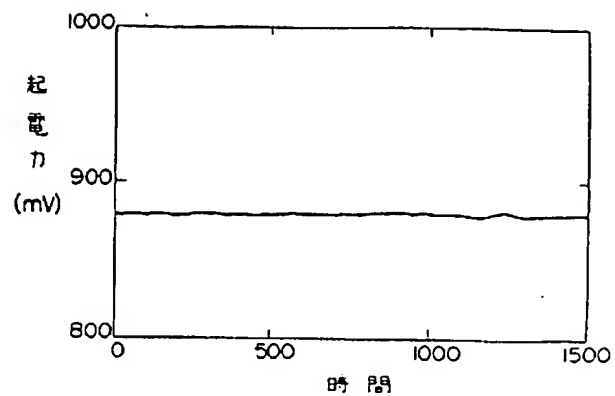
代理人 弁理士 藤巻正憲



第 1 図



第 2 図



第 3 図